

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND IMAGE FORMING DEVICE

Patent number: JP2002287408
Publication date: 2002-10-03
Inventor: OMURA TAKESHI; YAMANE KENJI; TADOKORO
HAJIME; KOBAYASHI YOSHIAKI; OSHIBA TOMOMI
Applicant: KONICA CORP
Classification:
- international: G03G9/08; G03G5/05; G03G9/087
- european:
Application number: JP20010087329 20010326
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002287408

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which causes no slipping of toner particles from a cleaning device during forming an image, which decreases the wear amount of the cleaning blade of the cleaning device, which prevents the blurring of images and which shows little environment dependence of the image density of the formed images, and to provide a method for manufacturing the toner and an image forming device.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner having toner particles obtained by polymerizing polymerizable monomers in a water-based medium, the toner contains a lithium salt of a fatty acid as an external additive.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-287408

(P2002-287408A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 2	G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5 2 H 0 6 8
	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4
5/05	1 0 1	5/05	1 0 1
9/087		9/08	3 2 1
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-87329(P2001-87329)

(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山根 健二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 田所 肇

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 画像形成時のクリーニング装置からのトナー粒子のすり抜けがなく、前記クリーニング装置のクリーニングブレードの摩耗量が低減され、画像ぼけがなく、且つ、形成された画像の画像濃度の環境依存性が小さい、静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】 水系媒体中で重合性単量体を重合して得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、トナーが、脂肪酸リチウム塩を外部添加剤として有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系媒体中で重合性単量体を重合して得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーが、脂肪酸リチウム塩を外部添加剤の少なくとも1種として有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 脂肪酸リチウム塩の水分量が0.1質量%～1.4質量%であり、トナー中の遊離脂肪酸量が0.01質量%～0.7質量%であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 脂肪酸リチウム塩が、ステアリン酸リチウムであることを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 トナー粒子が、樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させる工程を経て製造されたことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 トナー粒子が、外部添加剤として、平均粒径が0.1 μ m～5.0 μ mの有機微粒子の表面に、一次平均粒径が5nm～100nmの無機微粒子が固着された無機・有機複合微粒子を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 トナー粒子の個数平均粒径が2 μ m～8 μ mであり、形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 トナー粒子の個数平均粒径が2 μ m～8 μ mであり、形状係数が1.0～1.6の範囲にある該トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 トナー粒子の個数平均粒径が2 μ m～8 μ mであり、形状係数が1.2～1.6の範囲にある該トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 トナー粒子の個数平均粒径が2 μ m～8 μ mであり、角がない該トナー粒子の全トナー粒子における割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、該横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれる該トナー粒子の相対度数(m1)と、該最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項1～

9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 角がないトナー粒子の全トナー粒子における割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、該形状係数の変動係数が16%以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 トナー粒子が、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着する工程を経て製造されることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 トナーのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、1,000～50,000に存在することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 トナーのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、25,000～100,000と、1,000～25,000に存在することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 有機感光体上に形成された静電荷像を、請求項1～15のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を該有機感光体から転写材に転写した後、前記有機感光体上に残留した該トナーを除去するクリーニング装置を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項17】 有機感光体が導電性支持体上に感光層を有し、且つ該感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項16に記載の画像形成装置。

【請求項18】 請求項1～15のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、水系媒体中にて粒子を形成し、該粒子を乾燥後に脂肪酸リチウム塩を0.005質量%～0.3質量%の範囲で外部添加し、トナー粒子を製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、電子写真法に代表される静電潜像

現像法は、プリンタ、複写機、ファクシミリ等の画像形成装置に広く用いられている。

【0003】この理由は高速で高品質な画像が安定して得られる完成度の高い方法であるが、なお、いくつかの問題点も残っている。

【0004】例えば、従来、粉碎法で調製されたトナーではトナー中に分散された材料が破断面に不均一に存在し、トナー同士の表面性が一定になりにくく、転写工程でのバラツキが発生しやすく、カラー画像としての色再現性が低下しやすいという問題点がある。

【0005】一方、静電潜像現像用トナーは高画質の観点から小粒径化が望まれている。小粒径トナーを製造する方法として近年重合合法トナーの開発が盛んである。この重合合法トナーには樹脂粒子と必要に応じて着色剤粒子とを会合あるいは塩析、凝集、融着させて不定形化したトナーを調製する方法や、ラジカル重合性モノマーと着色剤とを分散し、ついで水系媒体等に所望のトナー粒径になるように液滴分散し、懸濁重合する方法等がある。

【0006】しかしながら、懸濁重合法を適用して作製されたトナー粒子は球面もしくは曲面で構成されるため、表面性が均一なトナーを形成することができ、トナー間で帯電の均一性は高くなるが、粒子の形状が球形であることが潜像担持体に対する付着性を高め、クリーニングが低下しやすいという問題点があった。

【0007】また、特に高画質化実現の為に、トナー粒子を小粒径に調製し、且つ、トナー粒子の形状を均一化することが望ましいが、そのようなトナー粒子の問題点として、画像形成時のクリーニング装置からのトナー粒子のすり抜け、前記クリーニング装置のクリーニングブレードの摩耗が大きい、画像ぼけ、及び、形成された画像の画像濃度の環境依存性が大きい等の問題点があり、このような問題点の解決が要望されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画像形成時のクリーニング装置からのトナー粒子のすり抜けがなく、前記クリーニング装置のクリーニングブレードの摩耗量が低減され、画像ぼけがなく、且つ、形成された画像の画像濃度の環境依存性が小さい、静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記の項目1～18により達成された。

【0010】1. 水系媒体中で重合性単量体を重合して得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナーが、脂肪酸リチウム塩を外部添加剤の少なくとも1種として有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0011】2. 脂肪酸リチウム塩の水分量が0.1質量%～1.4質量%であり、トナー中の遊離脂肪酸量が

0.01質量%～0.7質量%であることを特徴とする前記1に記載の静電荷像現像用トナー。

【0012】3. 脂肪酸リチウム塩が、ステアリン酸リチウムであることを特徴とする前記1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【0013】4. トナー粒子が樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られたことを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

10 【0014】5. トナー粒子が外部添加剤として、平均粒径が0.1 μm ～5.0 μm の有機微粒子の表面に、一次平均粒径が5nm～100nmの無機微粒子が固着された無機・有機複合微粒子を有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】6. トナー粒子の個数平均粒径が2 μm ～8 μm であり、形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

20 【0016】7. トナー粒子の個数平均粒径が2 μm ～8 μm であり、形状係数が1.0～1.6の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0017】8. トナー粒子の個数平均粒径が2 μm ～8 μm であり、形状係数が1.2～1.6の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

30 【0018】9. トナー粒子の個数平均粒径が2 μm ～8 μm であり、角がない前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が50個数%以上であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0019】10. トナー粒子の粒径をD(μm)とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、前記横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0020】11. 角がないトナー粒子の全トナー粒子における割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

50 【0021】12. 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下である

ことを特徴とする前記1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0022】13. トナー粒子が、多段重合法により得られる複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着する工程を経て製造されることを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】14. トナーのGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、1,000～50,000に存在することを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】15. トナーのGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000～1,000,000と、25,000～100,000と、1,000～25,000に存在することを特徴とする前記1～13のいずれか1項の静電荷像現像用トナー。

【0025】16. 有機感光体上に形成された静電荷像を、前記1～15のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを有する現像剤により現像し、前記現像により顕像化されたトナー像を前記有機感光体から転写材に転写した後、前記有機感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング装置を有することを特徴とする画像形成装置。

【0026】17. 有機感光体が導電性支持体上に感光層を設けて成る構成を有し、且つ前記感光層の表面層が平均分子量4万以上のポリカーボネートを含有することを特徴とする前記16に記載の画像形成装置。

【0027】18. 前記1～15のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、水系媒体中にて粒子を形成し、前記粒子を乾燥後に脂肪酸リチウム塩を0.005質量%～0.3質量%の範囲で外部添加して、トナー粒子を作製することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0028】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、水系媒体中で重合性単量体を重合して得られたトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーが脂肪酸リチウム塩を外部添加剤として用いることにより、画像形成時のクリーニング装置からのトナー粒子のすり抜けがなく、前記クリーニング装置のクリーニングブレードの摩耗量が低減され、画像ぼけがなく、且つ、形成された画像の画像濃度の環境依存性が小さい、静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置を提供することが出来た。

【0029】本発明に係る脂肪酸リチウム塩について説明する。外添剤として用いられる、本発明に係る脂肪酸リチウム塩は、具体的には、ウンデシル酸リチウム、ラウリン酸リチウム、トリデシル酸リチウム、ドデシル酸リチウム、ミリスチン酸リチウム、パルミチン酸リチウ

ム、ペンタデシル酸リチウム、ステアリン酸リチウム、ペヘン酸リチウム、ヘプタデシル酸リチウム、アラキン酸リチウム、モンタン酸リチウム、オレイン酸リチウム、リノール酸リチウム、アラキドン酸リチウム、ペヘン酸リチウムなどの長鎖脂肪酸リチウム等が挙げられる。

【0030】上記の中でも、本発明において特に好ましく用いられるのは、ステアリン酸リチウムである。

【0031】本発明に係る脂肪酸リチウム塩の脂肪酸部分としては、単一の脂肪酸構成でも、混合脂肪酸構成でもよい。

【0032】本発明に係る脂肪酸リチウム塩の製造方法としては、下記記載のいずれを用いてもよい。

【0033】製造法（1）：固形状のリチウム塩及び固形状の高級脂肪酸を水によって湿润状態としたものを原料とし、前記原料を密閉空間において前記リチウム塩と前記高級脂肪酸との固相反応を維持できるように加熱しながら攪拌し、発生した炭酸ガスを前記加熱攪拌の間、外部に逃がさないようにして前記原料を反応させ、脂肪酸リチウム塩を得る。

【0034】製造法（2）：炭酸リチウムに脂肪酸の2.5倍量に相当する水を添加した後、液温を80℃に保持し、この液を攪拌しながら予め溶融している脂肪酸を添加することにより脂肪酸リチウム塩を得る。

【0035】本発明に係る脂肪酸リチウム塩の粒径は、良好なクリーニング性を得る観点から目開き75μmのメッシュ通過率が99%であることが好ましい。帯電時の湿度安定性を向上させ、画像ぼけの発生を防止するという観点から、本発明に係る脂肪酸リチウム塩の水分量は、0.1質量%～1.4質量%が好ましく、特に好ましくは、0.3質量%～1.2質量%である。

【0036】ここで、水分量はカールフィッシャー法により測定する。また、キャリア、現像ロールなどの帯電部材の汚染防止、クリーニングブレードの摩耗を適切に防止する観点から、本発明のトナー中における遊離脂肪酸量は0.01質量%～0.9質量%が好ましく、特に好ましくは、0.05質量%～0.6質量%である。

【0037】本発明のトナー中における遊離脂肪酸とは、トナー粒子の製造工程において該添剤として添加、混合した前記脂肪酸リチウム塩中に含まれる脂肪酸がトナー粒子表面に付着することなく、トナー中に存在しているものである。

【0038】また、トナー中で分散し、帯電性安定性向上の為に、平均粒径が4μm以下、かつ10μmよりも大きな粒子が脂肪酸リチウム塩中の4質量%以下である脂肪酸リチウム塩を用いることが好ましい。

【0039】本発明に係る脂肪酸リチウム塩のトナーへの添加量としては、トナーに対して0.1～5質量%程度であることが好ましい。

【0040】本発明に用いられる無機・有機複合微粒子

について説明する。本発明では、研磨剤粒子として無機／有機複合微粒子が好ましく用いられる。無機／有機複合微粒子は、形状が球形であり、表面は硬度の堅い無機微粉末であり、核部は比較的弾性のある有機微粒子を使用するため、感光体の摩耗を促進することなく、また感光体やクリーニングブレードに傷を発生することなく、安定したクリーニング性を発揮する。

【0041】無機／有機複合微粒子を構成する無機微粒子の一次平均粒径は、クリーニング性、研磨性、耐フィリング性を向上させる観点から、5 nm～100 nmが好ましく、更に好ましくは10 nm～65 nmである。尚、無機微粒子の一次平均粒径は、走査型電子顕微鏡により観察して、画像解析装置により測定される個数基準の平均粒径をいう。

【0042】無機微粒子の構成材料としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化銅、酸化テルル、酸化マンガン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化炭素等が用いられる。

【0043】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子は、アクリル系重合体、スチレン系重合体、スチレンーアクリル重合体等からなる樹脂粒子が好ましい。

【0044】有機微粒子を構成するアクリル系重合体としては、アクリル酸もしくはアクリル酸エステル、メタクリル酸もしくはメタクリル酸エステルから選ばれる単量体を重合して得られる単独重合体あるいは共重合体である。かかるアクリル系重合体を得るために用いられるアクリル系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられるスチレン系単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,

4-ジクロルスチレン等が挙げられる。上記スチレン系単量体の1種または2種以上からスチレン系重合体得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてスチレン系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

【0045】有機微粒子を構成するスチレンーアクリル系共重合体は、上記アクリル系単量体の1種または2種以上と上記スチレン系単量体の1種または2種以上により得られるが、必要に応じてその他の単量体が1種または2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物において、アクリル系単量体およびスチレン系単量体の合計が50質量%以上の割合で用いることが好ましい。前記その他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン等のビニルケトン類、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類、その他が挙げられる。

【0046】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子の平均粒径は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から0.1 μ m～5.0 μ mが好ましく、特に0.2 μ m～3.0 μ mが好ましい。なお、有機微粒子の平均粒径は、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパテック (SYMPATEC) 社製) により測定される体積基準の平均粒径をいう。ただし、測定前に、有機微粒子数10mgを界面活性剤と共に水50mlに分散させ、その後超音波ホモジナイザー(出力150W)で発熱による再凝集に注意しながら1～10分間分散させる前処理を行った。

【0047】無機／有機複合微粒子は、有機微粒子の表面に、上記特定処理化合物で処理された無機微粒子が固着されて構成される。ここで固着とは、無機微粒子が有機微粒子に単に静電気力により付着しているのではなくて、無機微粒子の有機微粒子中に埋め込まれた部分の長さが5～95%である状態をいう。このような状態は、透過電子顕微鏡または通常の電子顕微鏡により無機／有機複合微粒子の表面を観察することにより確認することができる。無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるに際しては、まず有機微粒子を球形化し、その後に無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるのが好ましい。これは、有機微粒子が球形であると、無機微粒子が均一に固着されるようになって、無機微粒子の遊離が有効に防止されるからである。有機微粒子を球形化する手段としては、有機微粒子を熱によっていったん溶融し、その

後噴霧造粒を行う方法、熱溶解した有機微粒子を水中にジェットで放出して球形化する方法、懸濁重合法あるいは乳化重合法によって球形の有機微粒子を合成する方法、等が挙げられる。

【0048】有機微粒子の表面に無機微粒子を固着する手段としては、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、その後に熱を加える方法、有機微粒子の表面に無機微粒子を機械的に固着するいわゆるメカノケミカル法等が用いられる。具体的には、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、ヘンシェルミキサー、V型混合機、タービュラーミキサー等により攪拌混合を行い、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させ、次いで表面に無機微粒子が付着した有機微粒子をニロアトマイザー、スプレードライヤー等の熱処理装置に導入し、熱を加えて有機微粒子の表面を軟化させて当該表面に無機微粒子を固着させる方法、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させた後に、衝撃式粉砕機を改造した機械的エネルギーを付与することのできる装置、例えばオングミル、自由ミル、ハイブリダイザー等の装置を使用して有機微粒子の表面に無機微粒子を固着させる方法、等が用いられる。

【0049】無機／有機複合微粒子を得るに際して、有機微粒子に対する無機微粒子の配合量は、有機微粒子の表面を均一に覆うことができる量であればよい。具体的には、無機微粒子の比重によって異なるが、有機微粒子に対して、通常5～100質量%、好ましくは5～80質量%の割合で無機微粒子を使用する。無機微粒子の割合が過小であるとクリーニング性が低下しやすく、逆に無機微粒子の割合が過大であると無機微粒子が遊離しやすくなる。

【0050】以上の無機／有機複合微粒子は着色粒子に添加混合されてトナーが構成されるが、無機／有機複合微粒子の配合割合は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から、着色粒子に対して0.01～5.0質量%が好ましく、特に、0.01～2.0質量%が好ましい。

【0051】本発明に用いられる無機／有機複合微粒子以外の研磨剤について説明する。外添される研磨剤には、例えばチタン酸リチウム粉末、チタン酸バリウム粉末、チタン酸マグネシウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化ホウ素粉末、炭化硅素粉末、酸化硅素粉末、ダイヤモンド粉末等があり、これらを単独もしくは混合して用いる。このうちチタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末が特に良好に用いられる。

【0052】本発明においては、研磨剤量としては、トナー粒子100質量部に対して、好ましくは0.1～10.0質量部、より好ましくは0.2～5.0質量部であることが良い。

【0053】本発明の静電荷像現像用トナーを構成する結着樹脂について説明する。本発明に係るトナー粒子の構成成分である結着樹脂は、水系媒体中で重合性単量体を重合して得られた樹脂粒子を用いて作製される。

【0054】ここで、樹脂粒子の作製に用いられる重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物類、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせで使用することができる。

【0055】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、

3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0056】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油溶性重合開始剤を用いることができる。この油溶性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(t-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げることもできる。また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げることもできる。

【0057】分散安定剤としては、リン酸三リチウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸リチウム、硫酸リチウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることもできる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキシド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0058】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20~90℃のものが好ましく、軟化点が80~220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。

【0059】さらに、これら樹脂としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000~1,000,000と、1,000~50,000に存在することが好ましく、更に好ましくは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定において、ピークまたはショルダーが少なくとも100,000~1,000,000と、25,000~100,000と、1,000~25,000に存在することである。

10 【0060】上記記載の樹脂のGPC測定による測定は、トナーをTHFなどの溶媒に溶解し、ゴミなどを濾過処理した後の溶液を測定して、クロマトグラムを得ることができる。

【0061】本発明に係る着色剤について説明する。本発明のトナーは上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着して得られる。本発明のトナーを構成する着色剤(複合樹脂粒子との塩析/融着に供される着色剤粒子)としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを

20 用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0062】黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0063】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは

30 3~15質量%が選択される。

【0064】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~120質量%添加することが好ましい。

【0065】有機顔料及び染料としても従来公知のものを

40 用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0066】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222

50

等が挙げられる。

【0067】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0068】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0069】また、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

【0070】これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。また、顔料の添加量は、重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0071】本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメト

キシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクトAL-M」等が挙げられる。

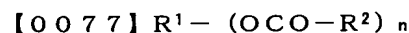
【0072】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

【0073】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0074】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0075】本発明のトナーに用いられる離型剤について説明する。本発明に使用されるトナーは、離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中に於いて融着させたトナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを得ることができる。

【0076】本発明のトナーでは、離型剤として、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1500~9000）や低分子量ポリエチレン等が好ましく、特に好ましくは、下記式で表されるエステル系化合物である。



式中、nは1~4の整数、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4である。R¹、R²は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。R¹は、炭素数1~40、好ましくは1~20、さらに好ましくは2~5がよい。R²は、炭素数1~40、好ましくは16~30、さらに好ましくは18~26がよい。

【0078】次に代表的な化合物の例を以下に示す。

【0079】

【化1】

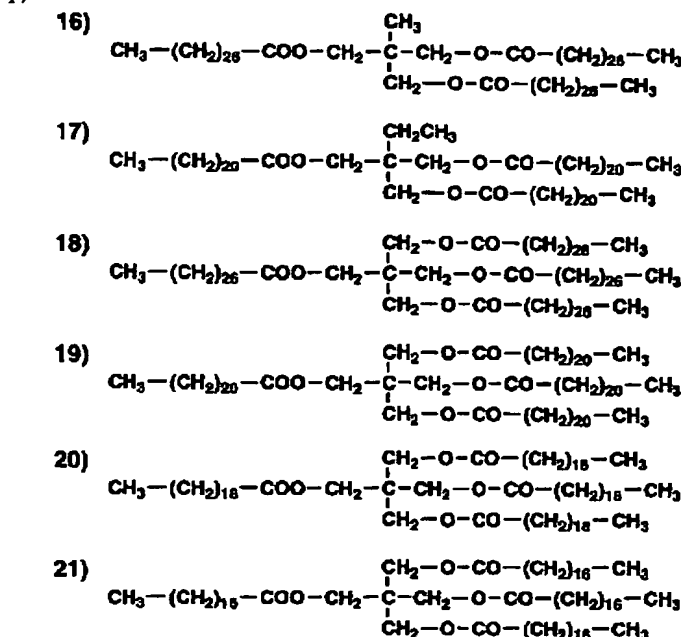
15

16

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 7)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 8)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 9)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

【0080】

【化2】



【0081】上記化合物の添加量は、トナー全体に対し1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0082】本発明のトナーでは、ミニエマルジョン重合により樹脂粒子中に上記離型剤を内包させ、着色粒子とともに塩析、融着させて調製することが好ましい。

【0083】本発明に係るトナー粒子の物理的特性、個数平均粒径、形状係数の変動係数、個数粒度分布における個数変動係数、形状係数などについて説明する。

【0084】本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で2μm～10μmであることが好ましく、更に好ましくは2μm～8μmである。この粒径は、トナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0085】個数平均粒径が3～10μmに調整されることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質を向上させることができる。

【0086】トナーの個数平均粒径は、コールターカウンターT A-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0087】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機社製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては、100μmのものを用いて、2μm以上（例えば2～40μm）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0088】本発明のトナー粒子の形状係数について説明する。本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0089】形状係数＝（（最大径／2）²×π）／投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0090】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0091】本発明に係るトナーの形状係数の変動係数について説明する。トナーの「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

【0092】トナーの形状係数の変動係数＝（S1／K）×100（%）

式中、S1は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。

【0093】本発明に係るトナーの個数粒度分布、個数変動係数について説明する。トナーの個数粒度分布及び個数変動係数はコールターカウンターT A-II或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定される。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。

【0094】個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、

個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナーの「個数粒度分布における個数変動係数」（以下トナーの個数変動係数という）は下記式から算出される。

【0095】

トナーの個数変動係数 = $(S2/Dn) \times 100$ (%)
式中、S2は個数粒度分布における標準偏差を示し、Dnは個数平均粒径 (μm) を示す。

【0096】請求項6に記載のように、トナー粒子の個数平均粒径が $2 \mu m \sim 8 \mu m$ であり、形状係数の変動係数が16%以下で、且つ、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下に調整されることにより、本発明のトナーは更に好ましく本発明に記載の効果を奏することが出来る。

【0097】形状係数の変動係数は16%以下のトナーを用いることにより、前記形状係数の効果で記した効果がより顕著に発現されるが、更に好ましい形状係数の変動係数は14%以下である。

【0098】請求項6に記載のトナーの個数変動係数は27%以下であり、好ましくは25%以下である。個数変動係数が27%以下であることにより、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。このようなトナーを本発明の画像形成装置に用いると、トナーの帯電特性が安定する、クリーニング不良が発生しにくく、上述したシロキサン系樹脂層を有する感光体の表面を常にクリーンに保つことができる。

【0099】トナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0100】特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。即ち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0101】また、トナーの形状係数及び形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、本発明のトナーを構成する樹脂粒子（重合体粒子）を調製（重合）、当該樹脂粒子を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時

期を決めてもよい。

【0102】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。即ち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合或いは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

10 【0103】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することが出来る。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。即ち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

20 【0104】請求項7に記載のように、トナー粒子の個数平均粒径が $2 \mu m \sim 8 \mu m$ であり、且つ、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが好ましく、より好ましくは、70個数%以上である。

【0105】さらに好ましくは、請求項8に記載のように、トナー粒子の個数平均粒径が $2 \mu m \sim 8 \mu m$ であり、且つ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。

30 【0106】また、請求項12に記載のように、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であり、且つ、形状係数の変動係数を16%以下に調整することによっても、現像性、細線再現性に優れ、安定したクリーニング性を長期にわたって形成することが出来ることを見出した。

40 【0107】形状係数については、その数値範囲が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破砕しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する等の効果を得ることが出来る。

50 【0108】この形状係数を制御する方法は特に限定されない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.0～1.6、または1.2～1.6にしたトナーを調整し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。

また、いわゆる重合法トナーを調製する段階で全体の形状を制御し、形状係数を 1.0~1.6、または 1.2~1.6 に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0109】また、本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であるトナーであることが好ましい。

【0110】相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0111】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 (0~0.23: 0.23~0.46: 0.46~0.69: 0.69~0.92: 0.92~1.15: 1.15~1.38: 1.38~1.61: 1.61~1.84: 1.84~2.07: 2.07~2.30: 2.30~2.53: 2.53~2.76...) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/O ユニットの介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0112】〔測定条件〕

1: アパーチャー: 100 μm

2: サンプル調製法: 電解液 [ISOTON R-11 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)] 50~100 ml に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 10~20 mg を加える。この系を超音波分散機にて 1 分間分散処理することにより調製する。

【0113】さらに本発明者等は、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くなり、その部分がブレード摩耗を発生させていることが判明した。この理由については明確ではないが、角部分にはストレスが加わりやすく、この部分のブレード摩耗を促進させると推定した。又、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では電荷が集中しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定される。

【0114】即ち、角がないトナー粒子の割合を 50 個

数%以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を 27% 以下に制御されたトナー粒子から構成されるトナーを使用することによっても、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができるを見出した。

【0115】本発明に係る『角のないトナー粒子』について図 5 を用いて説明する。本発明に係るトナーにおいては、トナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は 50 個数% 以上であることが好ましく、更に好ましくは、70 個数% 以上である。

【0116】角がないトナー粒子の割合が 50 個数% 以上であることにより、転写されたトナー層 (粉体層) の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0117】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図 5 (a) に示すように、トナー粒子 T の長径を L とするとき、半径 ($L/10$) の円 C で、トナー粒子 T の周囲線に対し 1 点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円 C がトナー T の外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が 1 箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を 2 本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図 5 (b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0118】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して 15,000 倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を 100 個のトナー粒子について行った。

【0119】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0120】本発明のトナーの製造方法について説明する。本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中 (水系媒体中) にて単量体を乳化重合、あるいはミニエマルジョン重合して微粒の樹脂粒子

を調製し、本発明の荷電制御性樹脂粒子を添加し、その後、有機溶媒、塩類などの凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造することができる。

【0121】本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解させ、着色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0122】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上塩析、凝集、融着させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含む水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時にアルコールなど水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

【0123】トナーの製造工程は、主に、以下に示す工程より構成されている。

- 1：離型剤が最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程（I）
- 2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程（II）
- 3：トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程
- 4：洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、
- 5：乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0124】以下、各工程について、詳細に説明する。

〔多段重合工程（I）〕多段重合工程（I）は、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成する多段重合により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0125】本発明においては、製造の安定性および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合を採用することが好ましい。

【0126】以下に、多段重合法の代表例である二段重合および三段重合について説明する。

【0127】〈二段重合法〉二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0128】この方法を具体的に説明すると、まず、離型剤を単量体Lに溶解させて単量体溶液を調製し、この単量体溶液を水系媒体（例えば、界面活性剤水溶液）中に油滴分散させた後、この系を重合処理（第1段重合）することにより、離型剤を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を調製するものである。

【0129】次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第2段重合）を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する方法である。

【0130】〈三段重合法〉三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部（核）、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層（殻）とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0131】この方法を具体的に説明すると、まず、常法に従った重合処理（第1段重合）により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体（例えば、界面活性剤の水溶液）に添加するとともに、上記水系媒体中に、離型剤を単量体Mに溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理（第2段重合）することにより、樹脂粒子（核粒子）の表面に、離型剤を含有する樹脂（単量体Mの重合体）からなる被覆層（中間層）を形成して、複合樹脂粒子（高分子量樹脂-中間分子量樹脂）の分散液を調製する。

【0132】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理（第3段重合）することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂（単量体Lの重合体）からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することができ好ましい。

【0133】本発明に係るトナーの製造方法において、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの

特徴である。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子（核粒子）または被覆層（中間層）を形成する際に、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【0134】本発明でいう水系媒体とは、水50～100質量%と水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0135】離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法（以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができ、本発明の効果をより発揮することができ好ましい。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、あるいは水溶性重合開始剤と共に、油性重合開始剤を用いても良い。

【0136】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤を導入することができる。

【0137】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0138】なお、離型剤を含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子（核粒子）または被覆層であって、離型剤を含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0139】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0140】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（T

g）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

【0141】また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

〔塩析／融着工程（II）〕この塩析／融着工程（II）は、前記多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

10 【0142】本発明でいう塩析／融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

20 【0143】この塩析／融着工程（II）では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0144】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

30 【0145】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0146】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（T_g）以上に加熱することが必要である。

40 【0147】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、（T_g+10）～（T_g+50℃）とされ、特に好ましくは（T_g+15）～（T_g+40℃）とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0148】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

50 【0149】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離

法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されない。

【0150】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0151】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0152】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下である。

【0153】また、本発明に係る静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、上記のように水系媒体中にて粒子を形成し、該粒子を乾燥後に、本発明に係る脂肪酸リチウム塩を0.005質量%～0.3質量%の範囲で外部添加し、トナー粒子が製造される。

【0154】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーマル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0155】本発明のトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより調製されることが好ましい。

【0156】このように、複合樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0157】また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成装置の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0158】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成装置において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができる。

【0159】次に、トナー製造工程で用いられる各構成因子について、詳細に説明する。

（重合性単量体）本発明に用いられる樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体を用いられる。また、下記するごとく酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有するモノマーを少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0160】（1）疎水性単量体

単量体成分を構成する疎水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0161】具体的には、モノビニル芳香族系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0162】ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0163】アクリル系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0164】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0165】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0166】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0167】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0168】（2）架橋性単量体

樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加し

ても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0169】(3) 酸性極性基を有する単量体

酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基($-COOH$)を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及び(b) スルホン基($-SO_3H$)を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0170】(a) の $-COO$ 基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのNa、Zn等の金属塩類等を挙げることができる。

【0171】(b) の $-SO_3H$ 基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、そのNa塩等を挙げることができる。

【0172】(4) 塩基性極性基を有するモノマー
塩基性極性基を有するモノマーとしては、(i) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(ii) (メタ)アクリル酸アミド或いは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(iii) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及び(iv) N、N-ジアリルアルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することができる。中でも、(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーとして好ましい。

【0173】(i) のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0174】(ii) の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペ

リジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることができる。

【0175】(iii) のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。

10 【0176】(iv) のN、N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0177】(重合開始剤) 本発明に用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩(例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(例えば、4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が達成でき好ましい。

20 【0178】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

30 【0179】(連鎖移動剤) 分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れるため好ましく用いられ、好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸t-ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることができる。このうち、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点で、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが、特に好ましい。

【0180】(界面活性剤) 前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることができる。

【0181】イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等)、硫酸エステル塩(ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等)、脂肪酸塩(オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カ

プロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸リチウム等)が挙げられる。

【0182】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を

あげることができる。

【0183】本発明において、これら界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または他の目的で使用してもよい。

【0184】本発明のトナーに用いられる樹脂粒子、更にそれを構成成分として有する本発明のトナーの分子量分布について説明する。

【0185】本発明のトナーは、ピークまたは肩が100, 000~1, 000, 000、および1, 000~50, 000に存在することが好ましく、さらにピークまたは肩が100, 000~1, 000, 000、25, 000~150, 000及び1, 000~50, 000に存在することがさらに好ましい。

【0186】樹脂粒子の分子量は、100, 000~1, 000, 000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1, 000から50, 000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましい。さらに好ましくは、ピーク分子量で15, 000~100, 000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用す

ることが好ましい。

【0187】トナーあるいは樹脂の分子量測定方法は、THF(テトラヒドロフラン)を溶媒としたGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)による測定がよい。すなわち、測定試料0.5~5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1.0ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45~0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1.0mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。又、検出器としては、屈折率検出器(IR検出器)、あるいはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0188】本発明のトナー粒子の作製時に用いられる凝集剤について説明する。本発明で用いられる凝集剤は、金属塩の中から選択されるものが好ましい。

【0189】金属塩としては、一価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えばリチウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の二価の金属塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属塩等が挙げられる。

【0190】これら金属塩の具体的な例を以下に示す。一価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、二価の金属の金属塩として塩化リチウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。三価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択される。一般的には一価の金属塩より二価の金属塩のほうが臨界凝集濃度(凝析値或いは凝析点)が小さく、更に三価の金属塩の臨界凝集濃度は小さい。

【0191】本発明で言う臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著高分子化学17, 601

(1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、

目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ 電位を測定し、 ζ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0192】本発明では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0193】本発明における凝集剤たる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0194】本発明においては、トナー粒子への過剰帯電を抑え、均一な帯電性を付与するという観点から、特に環境に対して帯電性を安定化し、維持する為に、本発明の静電荷像現像用トナーは、上記に記載の金属元素（形態として、金属、金属イオン等が挙げられる）をトナー中に250~20000ppm含有することが好ましく、更に好ましくは800~5000ppmである。

【0195】また、本発明においては、凝集剤に用いる2価（3価）の金属元素と後述する凝集停止剤として加える1価の金属元素の合計値が350~35000ppmであることが好ましい。

【0196】トナー中の金属イオン残存量の測定は、蛍光X線分析装置「システム3270型」〔理学電気工業（株）製〕を用いて、凝集剤として用いられる金属塩の金属種（例えば、塩化カルシウムに由来するカルシウム等）から発する蛍光X線強度を測定することによって求めることができる。具体的な測定法としては、凝集剤金属塩の含有割合が既知のトナーを複数用意し、各トナー5gをペレット化し、凝集剤金属塩の含有割合（質量ppm）と、当該金属塩の金属種からの蛍光X線強度（ピーク強度）との関係（検量線）を測定する。次いで、凝集剤金属塩の含有割合を測定すべきトナー（試料）を同様にペレット化し、凝集剤金属塩の金属種からの蛍光X線強度を測定し、含有割合すなわち「トナー中の金属イオン残存量」を求めることができる。

【0197】本発明に用いられる現像剤について説明する。本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0198】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5 μ m程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0199】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の

従来から公知の材料を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100 μ m、より好ましくは25~80 μ mのものがよい。

【0200】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0201】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0202】本発明に用いられる画像形成装置について説明する。本発明のトナーは、トナー像が形成された画像形成支持体を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成装置に好適に使用される。

【0203】図1は、本発明のトナーを用いる定着装置の一例を示す断面図であり、図1に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加圧ローラー20とを備えている。なお、図1において、Tは転写紙（画像形成支持体）上に形成されたトナー像である。

【0204】加熱ローラー10は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層12が芯金11の表面に形成されており、線状ヒーターよりなる加熱部材13を内包している。

【0205】芯金11は、金属から構成され、その内径は10~70mmとされる。芯金11を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。

【0206】芯金11の肉厚は0.1~15mmとされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依存）とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8mmとする必要がある。

【0207】被覆層12を構成するフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）およびPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）などを例示することができる。

【0208】フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みは1

0～500 μ mとされ、好ましくは20～400 μ mとされる。

【0209】フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みが10 μ m未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500 μ mを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。また、被覆層12を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコーンゴムおよびシリコーンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。

【0210】被覆層12を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。また、弾性体からなる被覆層12の厚みは0.1～30mmとされ、好ましくは0.1～20mmとされる。

【0211】被覆層12を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および当該被覆層12の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果（例えば、平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果）を発揮することができない。

【0212】加熱部材13としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。加圧ローラー20は、弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなる。被覆層22を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコーンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層12を構成するものとして例示したシリコーンゴムおよびシリコーンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0213】被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは70°未満、更に好ましくは60°未満とされる。

【0214】また、被覆層22の厚みは0.1～30mmとされ、好ましくは0.1～20mmとされる。

【0215】被覆層22を構成する弾性体のアスカーC硬度が80°を超える場合、および被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0216】芯金21を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0217】加熱ローラー10と加圧ローラー20との当接荷重（総荷重）としては、通常40～350Nとされ、好ましくは50～300N、さらに好ましくは50～250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度（芯金11の肉厚）を考慮して規定され、例え

ば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0218】また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては4～10mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は0.6×10⁵Pa～1.5×10⁵Paであることが好ましい。

【0219】図1に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度（加熱ローラー10の表面温度）が150～210℃とされ、定着線速が80～640mm/secとされる。

【0220】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコーンオイルを定着部の上ローラー（加熱ローラー）に供給する方式として、シリコーンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェット等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。

【0221】シリコーンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコーン、ポリフェニルメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1～100Pa・sのものが好適に使用される。

【0222】但し、本発明による効果は、シリコーンオイルを供給しない、または、シリコーンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコーンオイルを供給する場合であっても、その供給量はA4用紙1枚当たり2mg以下とすることが好ましい。

【0223】シリコーンオイルの供給量をA4用紙1枚当たり2mg以下とすることにより、定着後の転写紙（画像支持体）に対するシリコーンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコーンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさがなく、加筆性が損なわれることはない。

【0224】また、シリコーンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコーンオイルによる光学系や帯電極の汚染などの問題を回避することができる。

【0225】ここに、シリコーンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置（ローラー間）に転写紙（A4サイズの白紙）を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化（ Δw ）を測定して算出される（ $\Delta w/100$ ）。

【0226】本発明に画像形成装置に用いられるクリーニングブレードについて説明する。本発明に用いられるクリーニングブレードは弾性体ゴムブレードが好ましく、その物性はゴム硬度と反発弾性を同時にコントロールすることにより、本発明のトルク変動を小さく制御でき、より有効にブレードの反転を抑制できる。25±5℃に於けるブレードのJIS A硬度が65よりも小さ

くなるとブレードの反転が起こり易くなり、80より大きくなるとクリーニング性能が低下する。また、反発弾性が80を超えるとブレードの反転が起こり易くなり、20以下だとクリーニング性能が低下する。より好ましい反発弾性は20以上80以下である。ヤング率は、294~588N/cm²の範囲のものが好ましい。(JISA硬度及び反発弾性ともJIS K 6301の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は%を示す。)前記クリーニングブレードに用いられる弾性体ゴムブレードの材質としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッソゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの内、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩擦特性が優れている点で特に好ましい。例えば、特開昭59-30574号に記載のポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴム等が好ましい。

【0227】本発明において、この弾性ゴムブレードの支持部材への固定方法は、感光体当接面側で支持部材に実質的に保持されていることが好ましい。このような保持方法を採用することにより、クリーニングブレードのトルク変動を安定化させることができる。

【0228】本発明の画像形成装置に用いられるクリーニングブレードの適正圧接条件について説明する。

【0229】感光体表面への弾性ゴムブレードの適正圧接条件は、諸特性の微妙なバランスにより決められており、かなり狭いものである。弾性ゴムブレードの厚み等の特性によっても変わり、設定には精度を要する。しかし、弾性ゴムブレードは作製時にどうしてもその厚みに多少のバラツキができるため、適正な条件で常に設定されるとはいえず、例えば当初は適正に設定されても、適正領域が狭いため使用の過程で適正領域からはずれてしまうこともある。特に高分子量のバインダー樹脂を用いた有機感光層と組み合わせた場合、適正領域からはずれると、フィルミング、黒ボチ等の画像欠陥が生じやすくなる。

【0230】従って、弾性ゴムブレードの特性のバラツキ等をキャンセルするための方策もとる必要があり、弾性ゴムブレードの厚みのバラツキが例えあっても、感光体面への圧接力等に影響がでない、上記設定方法が有効なのであろう。

【0231】本発明において、弾性ゴムブレードの自由端は、感光体の回転方向と反対方向(カウンター方向)にして圧接することが好ましい。

【0232】クリーニングブレードは、必要に応じ、クリーニングブレードのエッジ部にフッ素系潤滑剤をスプレー塗布するか、もしくは、その上にさらに、幅方向全域にわたった先端部に、下記フッ素系ポリマーおよびフッ素系樹脂粉末をフッ素系溶剤に分散させた分散体を塗布することが好ましい。

【0233】次に、本発明に画像形成装置に用いられる

有機感光体について記載する。本発明において、有機電子写真感光体(有機感光体)とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0234】以下に本発明に用いられる有機感光体の構成について記載する。

導電性支持体

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性支持体の方が好ましい。

【0235】本発明の円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるように必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0236】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗10³Ωcm以下が好ましい。

【0237】本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100~200g/l、アルミニウムイオン濃度は1~10g/l、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0238】中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリエー機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0239】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層

(下引層も含む)を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、こ

れら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01~0.5 μm が好ましい。

【0240】又本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1~2 μm が好ましい。

【0241】感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることで、繰返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層(CGL)、その上に電荷輸送層(CTL)の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0242】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層：電荷発生層には電荷発生物質(CGM)を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0243】電荷発生物質(CGM)としては公知の電荷発生物質(CGM)を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-K α 線に対するブラッグ角2 θ が27.2°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同2 θ が12.4に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

【0244】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20~600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の

膜厚は0.01 μm ~2 μm が好ましい。

【0245】電荷輸送層

電荷輸送層：電荷輸送層には電荷輸送物質(CTM)及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0246】電荷輸送物質(CTM)としては公知の電荷輸送物質(CTM)を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、プタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わせられるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5(eV)以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25(eV)以下である。

【0247】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1(理研計器社製)で測定される。

【0248】電荷輸送層(CTL)に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0249】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。本発明に係わるポリカーボネートとしては、粘度平均分子量40,000以上のものが好ましく、更に好ましくは50,000以上である。また、本発明に係わるポリカーボネートの具体例としては、特開平8-272125号、9頁~14頁に記載の化合物P1-1~P1-12、P2-1~P2-10及びP3-1~P3-10等が挙げられる。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10~200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10~40 μm が好ましい。

【0250】保護層

感光体の保護層として、各種樹脂層を設けることができる。特に架橋系の樹脂層を設けることにより、本発明の機械的強度の強い有機感光体を得ることができる。

【0251】本発明の中間層、感光層、保護層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジ

アミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0252】次に本発明の有機電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホoppa型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお本発明の保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0253】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0254】実施例1

《脂肪酸リチウムの製造》

（脂肪酸リチウム1の製造）反応装置として、図2に示す構造を有し、反応容器100の容積が20Lで、上方の攪拌羽根600の長さが275mmで、下方の攪拌羽根700の長さが310mmのものを用意した。

【0255】反応装置の反応容器内に、A. V（204）の70%ステアリン酸含有フレーク状物（融点63℃）2750g、平均粒径が17μmの炭酸リチウム粉末（日本化学工業株式会社製で、商品名が炭酸リチウムS）377.6gおよび水1300ml（前記フレーク状物量の47%）からなる原料を一括投入し、前記容器を密閉した。なお、この時点での原料の温度は30℃であった。回転軸400を回転させてこの回転軸に軸着された2枚の攪拌羽根600、700によって前記原料を

16m/secの速度（長い方の攪拌羽根の回転速度）で攪拌混合しながらジャケットへ60℃の温水を通し、混合物を加熱した。前記反応容器100内の温度が約40℃に達すると、炭酸ガスが発生し始めて反応が開始され、前記容器内の圧力が上昇し、前記反応容器100に設置した圧力計が0.0196MPa（0.2kg/cm²）を示した。また、反応によって水が生成した。引き続き、炭酸ガスを反応容器100外に逃がさないように前記加熱および攪拌を続行すると、前記反応容器100内の温度が上昇すると共に圧力が上昇した。このような高圧雰囲気において、反応容器100内の水は霧状に存在した。反応中の最高圧力は、0.049MPa（0.5kg/cm²）（この時の前記反応容器100内の温度は60℃）であった。

【0256】前記反応容器100内の温度が75℃に達した際に炭酸ガスの発生がなくなり、圧力が低下すると同時に内容物が固化し、反応が終結した。原料投入から反応終結までに30分間を要した。また、反応生成物の水分含有量を測定したところ、15.0%であった。

【0257】その後、前記反応容器100の空洞部200の温水を抜いてスチームに切り替え、前記容器100内の温度を100℃以上に設定した。前述した2枚の攪拌羽根による攪拌を続行しながら減圧乾燥を30分間行うことにより200メッシュパスが99%以上（粒径が74μm以下）の脂肪酸リチウム1の微粉末を製造した。

【0258】得られた脂肪酸リチウム1について、JIS規格に定められた方法で遊離脂肪酸量を測定したところ、0.43%、融点は217℃であった。また、粉末X線回折を行い、その結果を図3に示す。

【0259】（脂肪酸リチウム2～5の製造）上記の脂肪酸リチウム1の製造において、反応時間と減圧乾燥時間を変えて、表1に記載のように脂肪酸成分、水分量（質量%）、遊離脂肪酸量（質量%）を調製した以外は同様にして、脂肪酸リチウム2～5を各々、製造した。

【0260】（脂肪酸リチウム6の製造）脂肪酸リチウム1の製造において、表1に記載のように、ステアリン酸の代わりにステアリン酸とパルミチン酸を質量比399:171とした以外は同様にして脂肪酸リチウム6を得た。

【0261】得られた脂肪酸リチウム塩の各々の特性を表1に示す。

【0262】

【表1】

脂肪酸の リチウム塩	脂肪酸成分	水分量 (%)	遊離脂肪酸 (%)
1	ステアリン酸	0.9	0.43
2	ステアリン酸	0.2	0.12
3	ステアリン酸	2.1	0.09
4	ステアリン酸	0.9	0.02
5	ステアリン酸	1.2	0.6
6	ステアリン酸:パルミチン酸=70:30	0.8	0.21

【0263】《本発明に用いる無機・有機複合微粒子の製造》平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ のスチレン/アクリル有機微粒子（電気抵抗 $6.6\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ ） 100g に対して、一次粒子径が 30nm の表面を酸化スズ処理した酸化チタン粒子商品名ET-300W（石原産業社製）を 40g 添加しタービュラミキサにて混合した。ついで、粉碎機を改造したハイブリダイザ（奈良機械製作所社製）にて周速 100m/sec の条件で3分間処理して有機微粒子表面に酸化チタンが固着された無機/有機複合微粒子を作製した。これを「無機/有機複合微粒子1」とする。無機/有機複合微粒子1の電気抵抗は $4.8\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0264】《トナー用樹脂粒子の製造例》

（ラテックス：1HMLの調製）

（1）核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた 5000ml のセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS） 7.08g をイオン交換水 3010g に溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下 230rpm の攪拌速度で攪拌しながら、内温を 80°C に昇温させた。

【0265】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS） 9.2g をイオン交換水 200g に溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を 75°C とした後、スチレン 70.1g 、 n -ブチルアクリレート 19.9g 、メタクリル酸 10.9g からなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を 75°C にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0266】（2）中間層の形成（第2段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6g 、 n -ブチルアクリレート 30.0g 、メタクリル酸 6.4g 、 n -オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 5.6g からなる単量体混合液に、上記19)で表される化合物（以下、「例示化合物（19）」という。） 72.0g を添加し、 80°C に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0267】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6g をイオン交換水 2700ml に溶解させた界面

10 活性剤溶液を 80°C に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で 28g 添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）により、前記例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（ 284nm ）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0268】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS） 5.1g をイオン交換水 240ml に溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水 750ml とを添加し、この系を 80°C にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0269】（3）外層の形成（第3段重合）：上記のようにして得られたラテックス（1HM）に、重合開始剤（KPS） 7.4g をイオン交換水 200ml に溶解させた開始剤溶液を添加し、 80°C の温度条件下に、スチレン 300g 、 n -ブチルアクリレート 95g 、メタクリル酸 15.3g 、 n -オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル 10.4g からなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、 28°C まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

40 【0270】このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、 $138,000$ 、 $80,000$ および $13,000$ にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は 102nm であった。

【0271】（ラテックス2HLの調製）

（1）核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン 105.6g 、 n -ブチルアクリレート 30.0g 、メタクリル酸 6.4g からなる単量体混合液に、例示化合物（16） 72.0g を添加し、 80°C に加熱し溶解させて単量体溶液を調

製した。

【0272】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テクニク（株）製）により、前記例示化合物（16）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（268nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0273】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（2H）」とする。

【0274】（2）外層の形成（第2段重合）：上記のようにして得られたラテックス（2H）に、重合開始剤（KPS）14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、ステレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物（16）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（2HL）」とする。

【0275】このラテックス（2HL）を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は126nmであった。

【0276】《着色粒子の製造例》

（着色粒子1の製造）n-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液」という。）を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0277】ラテックス（1HML）420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置、粒径および形状のモニタリング装置を取り付けた反応容器（図4に示した構成の反応装置、交差角 α は25°）（図4に示した構成の反応装置、交差角 α は25°）に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

10 【0278】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6～10分間かけて90±3℃まで昇温した（昇温速度＝10℃/分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5 μ mになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85±2℃にて0.5～15時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。

【0279】その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子をヌッチェを用いて濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させ、離型剤〔例示化合物（19）〕を含有し、表2に記載の物理的特性を有する着色粒子1を得た。

30 【0280】（着色粒子2～4の製造）上記記載の着色粒子1の製造において、塩析/融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整する以外は、同様にして、表2に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子2～4を得た。

40 【0281】（着色粒子5～8の製造）ラテックス（1HML）に代えて、ラテックス（2HL）420.7g（固形分換算）を使用し、熟成処理時間を変更したこと以外は着色粒子製造例1～4と同様にして、表2に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子5～8を各々、得た。得られた着色粒子の物理的特性を表2に示す。

【0282】

【表2】

着色粒子 No.	個数平均 粒径 (μm)	形状係数 1.0~1.6の割合 (%)	形状係数 1.2~1.6の割合 (%)	形状係数の 変動係数 (%)	角がない 着色粒子の割合 (%)	個数分布の 変動係数 (%)	$\mu 1$ と $\mu 2$ との和 μ (%)
1	5.8	74.1	65.8	15.8	61	24.2	70.8
2	5.4	68.4	65.4	15.4	52	24.5	65.5
3	5.8	70.4	65.1	15.2	48	26.4	64.8
4	5.8	67.2	60.6	15.5	45	26.7	54.2
5	5.7	63.5	58.1	15.7	46	26.4	67.4
6	5.8	64.4	59.1	19.4	57	25.8	67.5
7	5.7	68.1	67.8	14.8	44	30.1	64.5
8	5.7	46.5	42.8	30.5	39	32.5	38.6

※：角がない着色粒子の割合は、角がないトナー粒子の割合と同一である。

【0283】《トナー粒子の製造》以上のようにして得られた着色粒子1~8の各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を0.8質量%となる割合でそれぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した。さらに、表3に示す脂肪酸リチウム塩0.1質量%、無機/有機複合微粒子あるいは、チタン酸ストロンチウムをそれぞれ1質量%添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、表3に記載の静*

*電荷像現像用トナー試料1~15を各々、製造した。

【0284】尚、トナー試料1の作製に当たり、脂肪酸リチウム塩を添加しないトナーを比較用トナー1として作製した。トナー試料1の作製において、脂肪酸リチウム塩を用いず、ステアリン酸亜鉛（日本油脂社製ジंकステアレートD）を添加したものを比較用トナー2とする。

【0285】

【表3】

トナー 試料	脂肪酸リチウム塩 (金属塩)	脂肪酸成分	水分量	遊離脂肪酸	研磨剤	着色粒子	備 考
1	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
2	脂肪酸リチウム2	ステアリン酸 100	0.2	0.12	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
3	脂肪酸リチウム3	ステアリン酸 100	2.1	0.09	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
4	脂肪酸リチウム4	ステアリン酸 100	0.9	0.02	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
5	脂肪酸リチウム5	ステアリン酸 100	1	0.6	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
6	脂肪酸リチウム6	ステアリン酸 70 パルミチン酸 30	0.8	0.21	無機/有機複合微粒子1	1	本発明
7	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	チタン酸ストロンチウム	1	本発明
8	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	なし	1	本発明
9	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	2	本発明
10	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	3	本発明
11	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	4	本発明
12	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	5	本発明
13	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	6	本発明
14	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	7	本発明
15	脂肪酸リチウム1	ステアリン酸 100	0.9	0.43	無機/有機複合微粒子1	8	本発明
比較用1	なし	—	—	—	無機/有機複合微粒子1	1	比較例
比較用2	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸 100	1.1	0.4	無機/有機複合微粒子1	1	比較例

【0286】ここで、本発明に係る静電荷像現像用トナー粒子と着色粒子との物理的特性の関係について説明する。

【0287】本発明に係る着色粒子の製造においては、樹脂粒子と着色剤とを塩析/融着段階および形状制御工程時にモニタリングを行い、攪拌回転数、および加熱時間等の反応制御により、形状および形状係数の変動係数を制御し、粒径および粒度分布の変動係数の調製を行う。このようにして得られた着色粒子に外部添加剤を添加してトナー粒子を製造するが、外添剤は単にトナー粒子の表面に固着するのみで着色粒子に物理的変化がないので、得られたトナー粒子の物理的特性（形状および粒

径等）は着色粒子の物理的特性と同一である。

【0288】《キャリアの製造》

（フェライト芯材の製造） MnO を22mol%、 Fe_2O_3 を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及びバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、平均グレイン径5.2 μm 、抵抗4.3 $\times 10^8\Omega$ のフェライト芯材粒子を得た。

【0289】（樹脂被覆キャリアの製造）まず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するベンゼンス

ルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート（共重合比5/5）の共重合体を合成し、体積平均一次粒径0.1 μ m、重量平均分子量（Mw）200,000、数平均分子量（Mn）91,000、Mw/Mn=2.2、軟化点温度（T_{sp}）230℃及びガラス転移温度（T_g）110℃樹脂微粒子を得た。なお、前記樹脂微粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマー量を510PPMとした。

【0290】次に、フェライト芯材粒子100質量部と、前記樹脂微粒子2質量部とを、攪拌羽根付き高速攪拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して、機械的衝撃力の作用を使用して体積平均粒径61 μ mの樹脂被覆キャリアを得た。

【0291】《現像剤の製造》表3に記載のトナー試料1～15、比較用トナー試料1及び2と、上記記載のキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。得られた現像剤を各々、現像剤試料1～15、比較用現像剤1、2とする。

【0292】《感光体の製造》ポリアミド樹脂アミランCM-8000（東レ社製）30gをメタノール900ml、1-ブタノール100mlの混合溶媒中に投入し50℃で加熱溶解した。この液を外径60mm、長さ360mmの円筒状アルミニウム導電性支持体上に塗布し、0.5 μ m厚の中間層を形成した。

【0293】次に、シリコン樹脂KR-5240（信越化学社製）10gを酢酸t-ブチル1000mlに溶解し、これにY-TiOPc（特開昭64-17066号記載、図1）10gを混入しサンドミルを用いて20時間分散し、電荷発生層塗工液を得た。この液を用いて、前記中間層上に塗布し、0.3 μ m厚の電荷発生層を形成した。

【0294】次に、CTM（T-1：N-（4-メチルフェニル）-N-（4-（ β -フェニルスチル）フェニル）-p-トリジン）150gと粘度平均分子量2万のポリカーボネート樹脂ユーピロンZ-200（三菱ガス化学社製）200gを1、2-ジクロロエタン1000mlに溶解し、電荷輸送層塗工液を得た。この液を用いて、前記電荷発生層上に円形スライドホッパーにて

塗布を行った後、100℃で1時間乾燥し、22 μ m厚の電荷輸送層を形成した。このようにして中間層、電荷発生層、電荷輸送層からなる感光体（P1）を得た。ついで、感光体試料（P1）の表面に、CTM（T-1）30gと粘度平均分子量8万のポリカーボネート樹脂ユーピロンZ-800（三菱ガス化学社製）ポリカーボネート樹脂50gを1、2-ジクロロエタン1000mlに溶解した塗工液を用いて、前記電荷輸送層上に円形スライドホッパーにて塗布を行った後、100℃で1時間乾燥し、5 μ m厚のオーバーコート層を形成し、感光体（P2）を得た。

【0295】得られた感光体（P2）を市販のデジタル複写機コニカ Sitis 7030に搭載した改造機を用いて、高温高湿環境下（温度33℃、相対湿度80%）において、画素率が15%の画像を連続して30万枚形成する実写テストを行ない、ブレード摩耗量、トナー粒子のすり抜け、画像ぼけ、画像濃度の環境依存性についての評価を行った。

【0296】《ブレード摩耗量》10万枚印字後、クリーニングブレードをクリーニング装置より取り外し、レーザー顕微鏡で摩耗により消失した部分を測長した。減耗量20 μ m以内であれば、問題ないレベルである（実用可）。

【0297】《トナー粒子のすり抜け》画像白地部にクリーニング装置から感光体上にトナーがすり抜け、画像汚れとして検知（目視評価）された枚数で評価した。

【0298】《画像ぼけ》画像全面に文字サイズ5ポイントの文字画像を形成し、局所的に画像がぼける、または、トナーが画像周辺に滲む部分が検知されるまでの枚数を目視により評価した。20万枚以上が実用可である。

【0299】《画像濃度の環境依存性》マクベス反射濃度計にてソリッド画像部の最高画像濃度を測定した。高温高湿環境（33℃、80%RH）と低温低湿環境（10℃、20%RH）の画像濃度の差が0.05未満を「◎」、0.05～0.1を「○」、0.1を超えるものを「×」とランク評価した。

【0300】得られた結果を表4に示す。

【0301】

【表4】

現像剤 No.	トナー 試料	ブレード摩耗量	すり抜け	画像ぼけ	画像濃度の 環境依存性	備 考
1	1	2.1 μm	30 万枚迄なし	30 万枚迄なし	◎	本発明
2	2	4.1 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	○	本発明
3	3	4.3 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	○	本発明
4	4	4.2 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	○	本発明
5	5	4.2 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	○	本発明
6	6	6.3 μm	22 万枚で発生	30 万枚迄なし	○	本発明
7	7	6.4 μm	22 万枚で発生	25 万枚で発生	◎	本発明
8	8	6.3 μm	18 万枚で発生	22 万枚で発生	◎	本発明
9	9	4.2 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
10	10	4.1 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
11	11	4.2 μm	25 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
12	12	6.0 μm	22 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
13	13	6.4 μm	22 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
14	14	6.2 μm	22 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
15	15	6.3 μm	22 万枚で発生	30 万枚迄なし	◎	本発明
比較例 1	比較用 1	21 μm	2 万枚で発生	2 万枚で発生	×	比 較
比較例 2	比較用 2	16 μm	6 万枚で発生	6 万枚で発生	×	比 較

【0302】表4から、比較と比べて本発明の試料は、クリーニングブレードの摩耗、トナー粒子のすり抜けが少なく、画像ぼけ、画像濃度の環境依存性も良好であることが明らかである。

【0303】

【発明の効果】本発明により、画像形成時のクリーニング装置からのトナー粒子のすり抜けがなく、前記クリーニング装置のクリーニングブレードの摩耗量が低減され、画像ぼけがなく、且つ、形成された画像の画像濃度の環境依存性が小さい、静電荷像現像用トナー、その製造方法及び画像形成装置を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用される定着装置（定着器）の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る脂肪酸リチウム塩の製造に用いられる装置の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例1で作製されたステアリン酸リチウムの微粉末の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

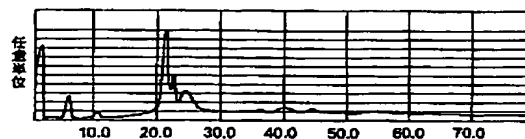
【図4】攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図5】角のないトナー粒子を説明する概略図。

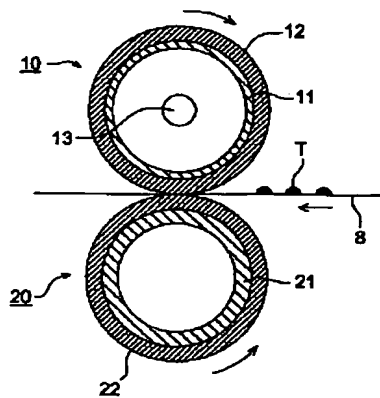
【符号の説明】

- 1 ジャケット
- 20 2 攪拌槽
- 3 回転軸
- 4、5 攪拌翼
- 9 邪魔板
- α 攪拌翼間の交差角
- 8 画像保持体
- 10 加熱ロール
- 11 加熱ロールの芯金
- 12 加熱ロールの被覆層
- 13 加熱部材
- 30 20 加圧ロール
- 21 加圧ロールの芯金
- 22 加圧ロールの被覆層
- T トナー画像
- 100 容器
- 200 空洞部
- 300 穴
- 400 回転軸
- 500 軸受け
- 600、700 攪拌羽
- 40 800 蓋

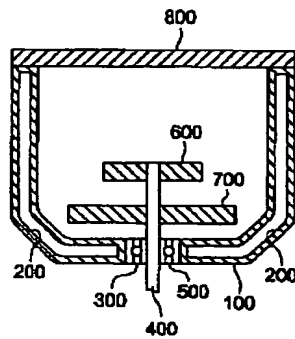
【図3】



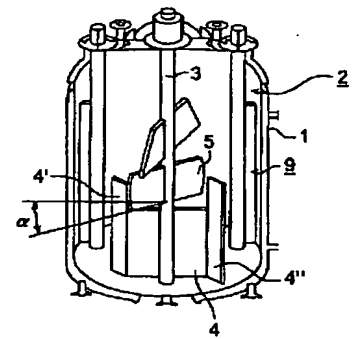
【図1】



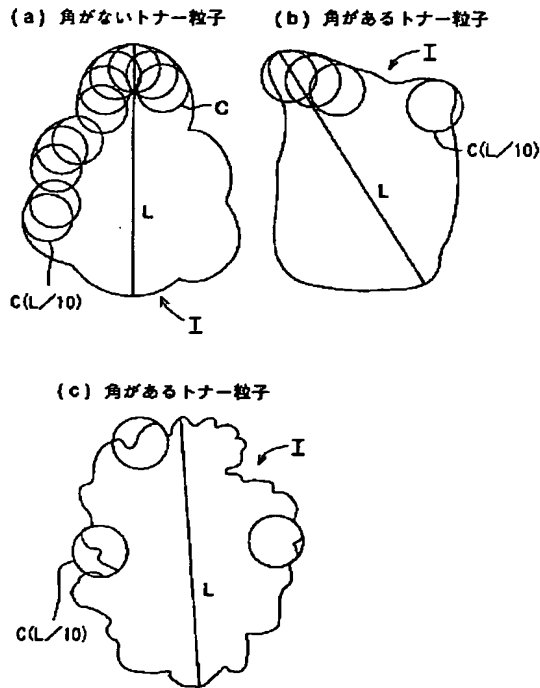
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

テマコード (参考)

3 8 1
3 8 4

(72) 発明者 小林 義彰
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72) 発明者 大柴 知美
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 AB03 AB06
CA30 EA05 EA06 EA07
2H068 AA13 BB25 BB52